

5060
Translation
09/9/14704

PATENT COOPERATION TREA

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

7

Applicant's or agent's file reference 1999/F044 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/01785	International filing date (day/month/year) 01 March 2000 (01.03.00)	Priority date (day/month/year) 02 March 1999 (02.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 71/52		
Applicant CELANESE VENTURES GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 01 September 2000 (01.09.00)	Date of completion of this report 29 June 2001 (29.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/01785

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-18, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-18, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/01785**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2, 5-7, 14, 16, and 18	YES
	Claims	1, 3, 4, 8-13, 15, and 17	NO
Inventive step (IS)	Claims	18	YES
	Claims	1-17	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- 1.) The disclosure of each of the documents
US-A-4 971 695 (D1), US-A-5 364 454 (D2), and
US-A-5 071 448 (D3) is prejudicial to the novelty of
the aromatic polymer corresponding to Claim 1.

Each of these documents discloses a sulfonated aromatic polymer containing the recurring structural unit of Formula (I) as defined in Claim 1 of the application (cf. (D1), Examples 1, 2, and 4-7, in which Ar² in the examples stands for phenylene-SO₂-phenylene and m = zero; (D2), Example 6 in column 11, lines 18-40, in which Ar² stands for phenylene-SO₂-phenylene and m = zero; and (D3), Example 3, in which Ar² stands for CH₃-phenylene-SO₂-phenylene-CH₃ and m = zero).

Reference is made to the interpretation of the meaning of Ar² on page 3, lines 28-30 of the application.

As a result, Claim 1 would not appear to satisfy the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

- 2.) The structural unit of Formula (II) corresponding to

dependent Claim 2 is conventional in the field of membrane production (cf. (D1), column 8, lines 10-68, Example 3; (D2), column 3, line 62 to column 4, line 9; (D3), Example 6).

Claim 2 would not appear to add an inventive feature to Claim 1 without an unexpected effect in the combination of the structural unit of Formula (I) according to Claim 1 with the structural unit of Formula (II) according to dependent Claim 2.

- 3.) Dependent Claim 3 does not add any new feature to Claim 1 because what has been said of Claim 1 applies here to the meaning of $m = \text{zero}$ (e.g., the grouping $X-\text{Ar}^2$ is optional).
- 4.) The feature of dependent Claim 4 is known from each of documents (D1) to (D3) (cf. the corresponding comments on Claim 1 in point 1.)).
- 5.) The structural unit of Formula (III) corresponding to dependent Claim 5 is conventional in the field of membrane production (cf. (D2), column 3, lines 47-61, column 4, lines 21-68, and Claims 5, 13; and (D3), column 3, line 66 to column 4, line 30, column 4, line 56 to column 5, line 24, Claims 1, 2, 8, 10, 16, 18, 24, and 26).

Claim 5 would not appear to add any inventive features to Claim 1 without an unexpected effect in the combination of the structural unit of Formula (I) according to Claim 1 with the structural unit of Formula (III) according to dependent Claim 5.

- 6.) It is not clear that the molar portions of corresponding recurring structural units defined in dependent Claim 6 impart an inventive step to Claim 5 (and thus to Claim 1).
- 7.) The sulfonated aromatic polymers of the recurring structural unit according to dependent Claim 7 are novel in light of the searched prior art. However, it is not clear at present that the preparation of sulfonated aromatic polymers containing the structural unit according to Claim 7 involves an inventive step in view of the searched prior art (cf. document US-A-4 625 000 cited in the application, the fifth compound in Claim 19).
- 8.) The feature of dependent Claim 8 is known from each of documents (D1) to (D3) (cf. (D1), Examples 1, 2, and 4-7; (D2), Example 6; and (D3), Example 3).
- 9.) The sulfonated polymers according to Claim 1 described in each of documents (D1) to (D3) (cf. point 1. above) are similarly further processed into membranes (cf. (D1), Examples 2 and 4-7; (D2), Example 6; and (D3), Example 3 in conjunction with column 7, line 58 to column 8, line 30).

As a result, the subject matter of Claim 9 would appear not to satisfy the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

- 10.) The definition of the parameters of the membrane according to dependent Claim 10 would appear to be satisfied by each of the sulfonated polymer membranes known from (D1) to (D3) (cf. point 9. above).

- 11.) Dependent Claim 11 would not appear to add any novel feature to Claim 9 because document (D1) already discloses that additional aromatic polymer components, such as sulfonated polysulfones or polyvinylpyridine, are suitable for forming the membrane (cf. column 5, lines 13-28).
- 12.) The feature of dependent Claim 12 is known from each of documents (D1) and (D3) (cf. (D1), column 6, lines 45-50; (D3), column 7, lines 60-67).
- 13.) The production process according to Claim 13 would not appear to be novel in view of the disclosure of each of (D1) - (D3).

Each of these documents discloses a process for producing a membrane that falls under Claim 9 of the present application (cf. point 8. above), comprising the steps of dissolving a polymer according to Claim 1 of the present application in an organic, aprotic solvent, daubing the solution onto a substrate, and evaporating the solvent while forming the membrane (cf. (D1), Examples 6 and 7; (D2), Example 6; and (D3), column 6, lines 34-38 and column 7, lines 9-16).

As a result, Claim 13 would not appear to satisfy the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

- 14.) The solvents listed in dependent Claim 14 are conventional in the production of polymer coating solutions (cf. (D1), column 5, lines 35-45). The same applies to the concentration range given in Claim 14.

- 15.) The features of dependent Claim 15 are known, for example, from document (D2) (see Example 6).
- 16.) The features of dependent Claim 16 are conventional in the production of (separation) membranes.
- 17.) The membranes known from each of documents (D1) and (D3) are used in separation processes that can certainly be subsumed under the category "ultrafiltration" (cf. (D1), column 6, lines 43-44; (D3), column 7, lines 54-55).

As a result, Claim 17 does not appear to satisfy the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

- 18.) The searched prior art neither discloses nor suggests the features of use Claim 18.
- 19.) The industrial applicability of the subject matter of the application is clearly established (PCT Article 33(4)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/01785

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description should briefly acknowledge
documents US-A-5 364 454 and US-A-5 071 448
(PCT Rule 5.1(A)(ii)).



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- 1.) Aromatic polymers that are not sulfonated (namely, $n = 0$) also fall under Claim 1.
As a result, the designation "sulfonated aromatic polymer" in Claim 1 is inaccurate (PCT Article 6).
- 2.) The optional feature of Claim 1, namely, "radicals or sulfonic acid groups optionally substituted with one or more monovalent organic groups that are inert under operating conditions", is unclear both in terms of its wording and the exact meaning of "monovalent organic groups". The attempt to define the monovalent organic groups by referring to "operating conditions" that are left completely unspecified results in a lack of clarity because a product cannot be characterized by reference to the conditions of a later (arbitrary) use (a product is characterized by its product features).

Moreover, the above optional feature is not supported by the description (cf. page 3, lines 13-19 of the application).

The objection regarding the "monovalent organic groups that are inert under operating conditions" also applies to dependent Claim 5.

- 3.) The formulation of Claim 15, namely, "and that the salt forms can be transformed into the acid form through treatment with an acid after production of the membrane", is unclear and should be reworded in light of the original disclosure (PCT Article 6).

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 October 2000 (03.10.00)	
International application No. PCT/EP00/01785	Applicant's or agent's file reference 1999/F044 PCT
International filing date (day/month/year) 01 March 2000 (01.03.00)	Priority date (day/month/year) 02 March 1999 (02.03.99)
Applicant DYCK, Alexander et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

01 September 2000 (01.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Juan Cruz
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification⁷: B01D 71/52, C08G 65/48, H01M 8/10	A1	(11) International publication number: WO 00/51716 (43) International publication date: 8 September 2000 (08.09.00)
(21) International application number: PCT/EP00/01785 (22) International filing date: 1 March 2000 (01.03.00) (30) Data relating to the priority: 199 09 028.9 2 March 1999 (02.03.99) DE (71) Applicant (for all designated States except US): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): DYCK, Alexander [DE/DE]; Gerstentwiete 7, D-21502 Geesthacht (DE). SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE).		(81) Designated states: CA, CN, HU, JP, KR, PL, US, European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published With the International Search Report. Before expiry of the period provided for amending the claims, will be republished if such amendments are received.
(54) Title: <u>SULFONATED AROMATIC POLYMERS, MEMBRANE CONTAINING SAID POLYMERS AND A METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE OF THE SAME</u> (54) Bezeichnung: SULFONIERTE AROMATISCHE POLYMERE, MEMBRAN ENTHALTEND DIESE POLYMEREN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a sulfonated, aromatic polymer comprising the recurring structural unit of formula (I): $-O-Ar^1(SO_3R)_n-C(CF_3)_2-Ar^1(SO_3R)_n-O-Ar^2-(X-Ar^2)_m-$, wherein Ar^1 and Ar^2 represent independently of each other bivalent aromatic or heteroaromatic substituted radicals that may contain one or several monovalent organic groups which are inert under actual operating conditions, R represents hydrogen, an alkaline or alkaline earth ion or an ammonium ion, n is a whole number from 0 to 3, m is 0, 1 or 2 and X represents a group $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$ or $-S-$, wherein p is a whole number from 1 to 10. These polymers can be processed into membranes with a high proton conductability. Preferably, said membranes are used in fuel cells.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein sulfoniertes aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I): $-O-Ar^1(SO_3R)_n-C(CF_3)_2-Ar^1(SO_3R)_n-O-Ar^2-(X-Ar^2)_m-$, worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit einer oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste bedeuten, R Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkaliumion oder ein Ammoniumion bedeuten, n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, m 0, 1 oder 2 bedeutet und X eine Gruppe $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$ oder $-S-$ darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist. Aus diesem Polymer lassen sich Membranen mit hohen Protonenleitfähigkeiten herstellen, welche vorzugsweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.</p>		

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01D 71/52, C08G 65/48, H01M 8/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/51716 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 2000 (08.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01785 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. März 2000 (01.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 09 028.9 2. März 1999 (02.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYCK, Alexander [DE/DE]; Gerstentwiete 7, D-21502 Geesthacht (DE). SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: SULFONATED AROMATIC POLYMERS, MEMBRANE CONTAINING SAID POLYMERS AND A METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE OF THE SAME (54) Bezeichnung: SULFONIERTE AROMATISCHE POLYMERE, MEMBRAN ENTHALTEND DIESE POLYMEREN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a sulfonated, aromatic polymer comprising the recurring structural unit of formula (I): $-O-Ar^1(SO_3R)_n-C(CF_3)_2-Ar^1(SO_3R)_n-O-Ar^2-(X-Ar^2)_m-$, wherein Ar^1 and Ar^2 represent independently of each other bivalent aromatic or heteroaromatic substituted radicals that may contain one or several monovalent organic groups which are inert under actual operating conditions, R represents hydrogen, an alkaline or alkaline earth ion or an ammonium ion, n is a whole number from 0 to 3, m is 0, 1 or 2 and X represents a group $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$ or $-S-$, wherein p is a whole number from 1 to 10. These polymers can be processed into membranes with a high proton conductivity. Preferably, said membranes are used in fuel cells.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein sulfoniertes aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I): $-O-Ar^1(SO_3R)_n-C(CF_3)_2-Ar^1(SO_3R)_n-O-Ar^2-(X-Ar^2)_m-$, worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit einer oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste bedeuten, R Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkaliumion oder ein Ammoniumion bedeuten, n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, m 0, 1 oder 2 bedeutet und X eine Gruppe $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$ oder $-S-$ darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist. Aus diesem Polymer lassen sich Membranen mit hohen Protonenleitfähigkeiten herstellen, welche vorzugsweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Sulfonierte aromatische Polymere, Membran enthaltend diese Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft sulfonierte aromatische Polymere, welche sich insbesondere zur Herstellung von Membranen eignen sowie deren Einsatz in Brennstoffzellen, Hochleistungskondensatoren und Dialysegeräten.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler, die sich besonders durch ihren hohen Wirkungsgrad auszeichnen. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen zeichnen sich unter den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen durch ihre hohe Leistungsdichte und ihr geringes Leistungsgewicht aus.

Herkömmliche Brennstoffzellen arbeiten in der Regel mit Membranen auf der Basis von fluorhaltigen Polymeren, beispielsweise mit dem Material Nafion®.

Für die Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnologie, insbesondere für deren Anwendung in größerem Maßstab, ist es notwendig, die Herstellkosten der zum Einsatz kommenden Materialien zu reduzieren, ohne daß dabei eine Einbuße an Leistungsfähigkeit gegenüber den herkömmlich verwendeten Materialien in Kauf genommen werden muß. Wenn möglich sollte auch der Fluorgehalt der Membranen reduziert werden.

In den WO-A-96/29359 und WO-A-96/29360 werden Polymerelektrolyte aus sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und die Herstellung von Membranen aus diesen Materialien beschrieben.

In der EP-A-0 152 161 werden überwiegend aus der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- (Ar = zweiwertiger aromatischer Rest) bestehende Polyetherketone (nachfolgend „PEK“ genannt) und daraus hergestellte geformte Gebilde beschrieben.

Sulfonierte, streng alternierende Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- werden in J. Polym. Sci.: Vol. 23, 2205-2222, 1985 beschrieben. Der Aufbau der Polyetherketone geschieht hier durch elektrophilen, und nicht wie in EP-A-0 152 161 beschrieben, durch nucleophilen Angriff. Die Polymeren wurden durch Sulfurtrioxid unter Verwendung von Triethylphosphat in Dichlorethan sulfoniert. Eine weitere, in dieser Literaturstelle verwendete Sulfonierungsmethode ist die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure. Allerdings wird bei dieser Methode, abhängig vom Grad der Sulfonierung, auch ein Abbau des Molekulargewichtes beobachtet. Es schließt sich die Amidierung des Säurechlorides an. Als mögliches Einsatzgebiet derartiger Polymere wird die Verwendung als Ionenaustauscher oder als Entsalzer angegeben. Der Einsatz in Brennstoffzellen wird nicht beschrieben. Eigenschaftsprofile, die den Einsatz in Brennstoffzellen nahelegen, kommen ebenso nicht vor.

Die Herstellung von sulfonierten Polyetherketonen mit Bisphenol-A-Einheiten für die Anwendung in der Osmose und Umkehrosmose (Wasserentsalzung) wird in der einschlägigen Patentliteratur beschrieben, beispielsweise in der US-A-4,625,000. Es ist zu erwarten, daß solche mit Sulfonsäuregruppen modifizierten Polymeren im Vergleich zu Polyetherketonen ohne Bisphenol-A-Einheiten hydrophober sind und somit die Ausbildung von Wasserkanälen in einer Membran begünstigen. Dies wiederum sollte auch bei kleinen Wassergehalten der Membran zu hohen Protonenleitfähigkeitswerten führen.

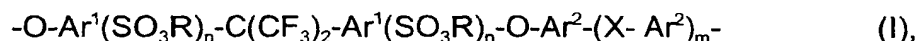
Beim Versuch der Sulfonierung mit Oleum, Schwefelsäure oder auch Chlorsulfonsäure bei Temperaturen zwischen 0 und 50 °C hat sich herausgestellt, daß bei halogenfreien Polyetherketonen mit Bisphenol-A-Einheiten ein Abbau dieser Polymerer erfolgt.

Mit der vorliegenden Erfindung werden Hochleistungspolymere bereitgestellt, deren chemische Stabilität durch den Einbau von chemisch inerten von Hexafluor-Bisphenol-A-Einheiten erhöht worden ist, die sich ohne nennenswerten Abbau des Polymeren sulfonieren lassen und die im Vergleich zu herkömmlichen sulfonierten PEEK- oder PEK-Typen hydrophober sind und die die Herstellung von Membranen

mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gestatten.

Polyethersulfone enthaltend Hexafluor-Bisphenol-A Einheiten sind bekannt. In der US-A-4,971,695 sowie in Polym. Mater. Sci. Eng. (1993), 68, 167-9 werden Membranen aus derartigen Polymeren zum Einsatz in der Gastrennung beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein sulfoniertes aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I)



worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste bedeuten, R Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkaliumion oder ein Ammoniumion bedeuten, n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, m 0, 1 oder 2 bedeutet und X eine Gruppe $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$ oder $-S-$ darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Bedeutet irgendwelche Reste zweiwertige aromatische oder heteroaromatische Reste, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein- oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Rest auf.

Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$ oder $-C_oH_{2o}-$ miteinander verbunden sein, wobei o eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Bei den zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen Resten können die Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler

Position oder in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden.

Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind Biphenyl-4,4-en-Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar^1 oder Ar^2 , deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4-Biphenylen.

Die Valenzbindungen, die sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind gewinkelt angeordnet.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar^1 oder Ar^2 , deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylen.

Besonders bevorzugte Reste Ar^1 oder Ar^2 sind 1,3-Phenylen oder insbesondere 1,4-Phenylen.

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend die oben definierte wiederkehrende Einheit der Formel I, worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen und/oder Biphenylen bedeuten, insbesondere 1,3- und/oder 1,4-Phenylen.

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend die oben definierte wiederkehrende Einheit der Formel I, worin X -CO-bedeutet.

Bevorzugte Gruppen X und Y und/oder Z sind -CO-.

Die aromatischen Reste der erfindungsgemäßen Polymeren können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Amino-, Alkohol-, Ether, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbon- Säure oder deren Ester oder Carbonsäure-amidgruppen oder Halogen.

Unter Alkylgruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkylreste zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Unter Alkoxygruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkoxyreste zu verstehen, beispielsweise Alkoxyreste mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

Unter Aminogruppen sind Reste der Formel $-NH_2$, $-NHR^1$ oder $-NR^1 R^2$ zu verstehen, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste, vorzugsweise Methyl, darstellen.

Unter Alkoholgruppen sind Reste der Formel -OH zu verstehen.

Unter Ethergruppen sind Reste der Formel R^1-O- zu verstehen, worin R^1 die oben

angegebene Bedeutung besitzt.

Unter Sulfonylgruppen sind Reste der Formel $-\text{SO}_2\text{R}^1$ zu verstehen, worin R^1 die oben definierte Bedeutung besitzt.

5

Unter Phosphonylgruppen sind Reste der Formel $-\text{P}(\text{OR}^3)_3$ zu verstehen, worin die Reste R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sind.

10

Unter Acylgruppen sind Reste der Formel $-\text{CO}-\text{R}^3$ zu verstehen, worin R^3 die oben definierte Bedeutung besitzt.

Unter Carbonsäuregruppen sind Reste der Formel $-\text{COOH}$ zu verstehen.

15

Unter Carbonsäureestergruppen sind Reste der Formel $-\text{COOR}^1$ zu verstehen, worin R^1 die oben definierte Bedeutung besitzt.

Unter Carbonsäureamidgruppen sind Reste der Formel $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}^1$ oder $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ zu verstehen, worin R^1 und R^2 die oben definierte Bedeutung besitzen.

20

Bedeutet irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

25

Bevorzugt werden Polymere enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, worin Ar^1 und/oder Ar^2 neben den zwingend vorliegenden Sulfonylgruppen mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester und/oder Carbonsäureamid-gruppen substituiert sind.

30

Ganz besonders bevorzugt werden Polymere enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, worin Ar^1 und/oder Ar^2 neben den zwingend vorliegenden Sulfonylgruppen keine weiteren Substituenten aufweisen.

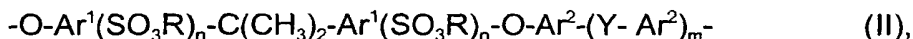
Ein Kennzeichen der erfindungsgemäßen Polymeren ist deren Gehalt an

Sulfonylgruppen. Diese Gruppen können in freier Form als saure Gruppen vorliegen oder in der Form von Salzen, beispielsweise von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen.

Ein Kennzeichen für den Sulfonierungsgrad der erfindungsgemäßen Polymeren ist deren Ionenaustauscherkapazität (nachstehend auch „IEC“ genannt). Diese wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung durch Elementaranalyse des gewaschenen und getrockneten Polymeren durch die Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Schwefel (C/S-Quotient) ermittelt.

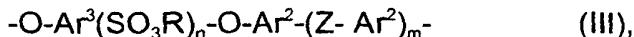
Bevorzugt werden sulfonierte Polymere enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, die eine Ionenaustauscherkapazität von 0,5 bis 3,0 meq ((-SO₃H)/g Polymer) aufweisen, besonders bevorzugt eine IEC von 1,0 bis 2,0 meq ((-SO₃H)/g Polymer).

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend neben der oben definierten wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I die wiederkehrende Struktureinheit der Formel II



worin Ar¹, Ar², R, m und n die weiter oben definierte Bedeutung besitzen, und Y eine Gruppe -CO-, -O-, -C_pH_{2p}-, -C_pF_{2p}-, -S- oder -SO₂- darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend neben den oben definierten wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel II die wiederkehrende Struktureinheit der Formel III



worin Ar², R, m und n die weiter oben definierte Bedeutung besitzen, Z eine Gruppe -CO-, -O-, -C_pH_{2p}-, -C_pF_{2p}-, -S- oder -SO₂- darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, und Ar³ einen zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter

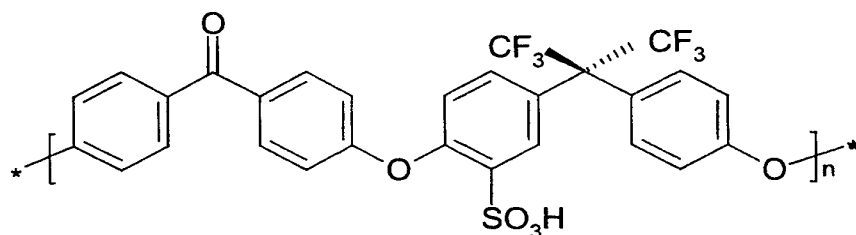
Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierten Rest darstellt.

Die erfindungsgemäßen Polymeren müssen die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I aufweisen und können zusätzlich die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln II und/oder III aufweisen. Die Mengenverhältnisse dieser Struktureinheiten – falls vorhanden - können verschieden sein.

Vorzugsweise beträgt die Summe des molaren Anteils der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel II in den erfindungsgemäßen Polymeren 10-50 % und der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel III beträgt 90-50%.

Ganz besonders bevorzugt beträgt der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I 100-10 % und der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel II beträgt 0-90 %.

Ganz besonders bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere, die im wesentlichen aus der wiederkehrenden Struktureinheit der folgenden Formel bestehen



Die erfindungsgemäßen Polymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Polyetherketone können durch Polykondensation von Hexafluor-Bisphenol-A oder analogen fluorierten Bisphenolen und gegebenenfalls mit weiteren Bisphenolen

zusammen mit aromatischen Dihalogenketonen erhalten werden.

Polyether können durch Polykondensation von Hexafluor-Bisphenol-A oder analogen fluorierten Bisphenolen und gegebenenfalls mit weiteren Bisphenolen zusammen mit aromatischen Dihalogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Dihalogenthern erhalten werden.

Polysulfide können durch Polykondensation von Hexafluor-Bisphenol-A oder analogen fluorierten Bisphenolen und gegebenenfalls mit weiteren Bisphenolen zusammen mit aromatischen Dihalogenthioethern erhalten werden.

Die erhaltenen Polyetherketon-, Polyether- oder Polysulfid-Zwischenprodukte werden in einer nachfolgenden Stufe mit einem geeigneten Sulfonierungsmittel, beispielsweise mit Oleum, Schwefelsäure oder Thionylchlorid, umgesetzt, bis der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht wurde.

Die zum Einsatz kommenden monomeren Ausgangsverbindungen, wie Hexafluor-Bisphenol-A, Bisphenol-A, Dibromphenylen, Dichlorbenzophenon, sind an sich bekannt.

Die erfindungsgemäßen Polymeren eignen sich besonders gut zur Herstellung von Membranen mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften.

Die Erfindung betrifft auch Membranen enthaltend die oben definierten Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Membranen weisen üblicherweise eine Dicke von größer gleich 5 μm , vorzugsweise von mehr als 10 μm , besonders bevorzugt von 10 bis 150 μm ., und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 60 μm . Für Anwendungen in der Brennstoffzelle beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens 10 μm , für Anwendungen als Dielektrikum in Kondensatoren beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens 5 μm .

In Abhängigkeit von der gewünschter Dicke der Membran kommen vorzugsweise Polymerlösungen mit unterschiedlicher Viskosität zum Einsatz. Für Membranen von

5 bis 60 μm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 500 bis 2000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel). Für Membranen von 10 bis 150 μm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 1500 bis 5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel).

Die so hergestellten Membranen wurden vor allem im Hinblick auf ihre mechanische Stabilität im trockenen und im nassen Zustand, ihre Protonenleitfähigkeit und ihre Leistungen in der Brennstoffzelle überprüft.

Es wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Membranen durch hervorragende elektrische Eigenschaften auszeichnen. Dazu zählen eine Ionenleitfähigkeit von nicht unter 50 mS/cm (gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel $|\Theta| < 1^\circ$).

Es wurde gefunden, daß die Protonenleitfähigkeit bei hervorragenden mechanischen Eigenschaften im Bereich von 120-350 mS/cm bei 80°C liegt (gemessen mit Impedanzspektroskopie in 4-Pol-Technik in reinem Wasser).

Besonders bevorzugt werden Membranen, die neben dem erfindungsgemäßen Polymeren eine weitere Polymerkomponente aufweisen, vorzugsweise ein sulfoniertes, aminiertes oder auch ein nicht dervatisiertes aromatisches Polymer, und insbesondere ein Polyethersulfon, Polysulfon, Polybenzimidazol oder Polyetherketon.

Die erfindungsgemäße Membran weist vorzugsweise einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.% auf.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der weiter oben definierten Membran umfassend die Maßnahmen:

- (i) Auflösen eines erfindungsgemäßen Polymeren oder seiner Salzform

gegebenenfalls zusammen mit weiteren membranbildenden Polymeren in einem organisch, aprotischen Lösungsmittel,

- (ii) Ausstreichen der Lösung auf einen Träger, und
- (iii) Verdampfen des Lösungsmittels unter Ausbildung der Membran.

Die Auflösung des erfindungsgemäßen Polymeren erfolgt üblicherweise in einem organisch aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAC), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO); dabei liegt die Konzentration des Polymeren vorzugsweise zwischen 3 und 30 Gew.%.
10

Nach der Ausbildung der Membran wird restliches Lösungsmittel oder Salze nach der durch ein geeignetes Waschmedium, wie z.B. eine 5 %ige Mineralsäure in Wasser, entfernt.
15

Die erfindungsgemäßen Membranen können naß und trocken zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß Membranen enthaltend die erfindungsgemäßen Polymeren besonders für Brennstoffzellen mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität zum Einsatz kommen können. Ferner kann die Membran in der Elektrodialyse oder in der Ultrafiltration angewendet werden. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Membranen für diese Anwendungen.
20

Ferner wurde gefunden, daß sich Membranen aus Polymeren enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, worin $X - SO_2 -$ ist, sich durch eine hohe Protonenleitfähigkeit auszeichnen und sich vorzüglich für den Einsatz in Brennstoffzellen, insbesondere für Brennstoffzellen mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität eignen. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Polymeren für diese Einsatzgebiete.
25
30

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Allgemeines

Die thermischen Eigenschaften des Polyetherketons wurden mit thermogravimetrischen und DSC Untersuchungen festgestellt. Bei den Polymeren war ein thermischer Abbau erst oberhalb von 500 C zu beobachten. Die untersuchten Polymere nahmen nur geringe Mengen an Lösungsmittel auf und wiesen eine Glasumwandlung oberhalb von 150 C auf. Die untersuchten Polymeren waren in stark polaren Lösungsmitteln in kleinen Konzentrationen löslich. Die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Membranen waren zufriedenstellend.

Das sulfonierte Polyetherketon hingegen zeigten bei der thermogravimetrischen Untersuchung bei den thermischen Eigenschaften ein Entweichen von 10 % Wasser. Die Polymere spalteten über 240 C die Sulfonsäuregruppe ab, und bei 500 C war ein Abbau des Polymergerüsts zu beobachten. In der DSC-Untersuchung wurde die Glas temperatur des Polymeren oberhalb 200 C ermittelt. Die hergestellten Membranen waren mechanisch stabil. Die Membranen wiesen bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle mechanisch ausreichende Eigenschaften auf.

Die Leitfähigkeit der sulfonierten Polymeren wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie 4- Pol-Messung in Wasser untersucht, dabei wurden für die Protonenleitfähigkeit Werte von über 190 mS/cm in feuchtem Zustand bei 60 C gemessen. Die Werte liegen wesentlich über den mit herkömmlichen kommerziell erhältlichen Polyetheretherketon (PEK Typ P22, Firma Victrex, Hofheim) erzielbaren Leitfähigkeiten, die in Tabelle 1 gegenübergestellt sind. Die Werte der Leitfähigkeit waren trotz eines geringeren IEC-Wertes höher. Die Membran lieferte im Betrieb in der Brennstoffzelle gute Leistungen und hohe Stromdichten.

Beispiel 1: Ermittlung der Leitfähigkeiten von Membranen aus den erfindungsgemäßen Polymeren und aus herkömmlichen sulfonierten Polyetherketonen

5 Tabelle1: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie als 4-Pol-Messung in Wasser

Material:

Nicht-fluoriertes PEK,
IEC 2,13 meq/g

Fluoriertes PEK
IEC 1,95 meq/g

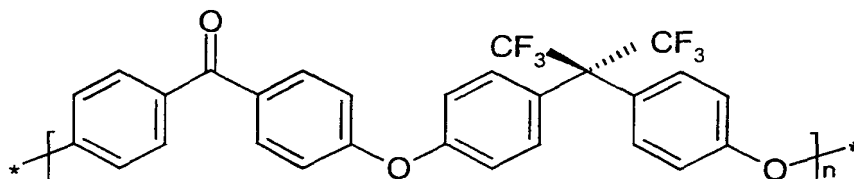
10

Temp. [°C]	Leitfähigkeit [S/cm]
22	0,115
0	0,130
40	0,149
50	0,167
60	0,187
70	0,177
80	0,164
80	0,160
70	0,148
60	0,136
50	0,124
40	0,110
30	0,096
23	0,086

Temp. [°C]	Leitfähigkeit [S/cm]
23	0,107
30	0,127
40	0,160
50	0,203
60	0,247
70	0,296
80	0,296
80	0,261
70	0,226
60	0,207
50	0,186
40	0,167
30	0,145
23	0,129

Beispiel 2: Darstellung eines erfindungsgemäßen sulfonierten Polyetherketons

2.1: Herstellung von Poly-(4,4'-hexafluorisopropylidendibenzoether-1,4-phenylen-carbonyl-1,4-phenylen)



Es wurden 6,960g (20,7mmol) 4,4-(Hexafluorisopropyliden)-diphenol und 4,510g (20,7mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon eingewogen. Dann wurden 80ml DMAC (0,01% H₂O) zugegeben und unter Argon solange gerührt, bis der gesamte Feststoff unter leichtem Erwärmen gelöst war. Im Argonstrom wurde 6,6g (48mmol) getrocknetes Kaliumcarbonat zugegeben. Unter Argon wurde innerhalb von 2 h bis auf 160°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 60 h lang gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde diese, unter starkem Rühren, in eine Mischung aus 2000ml destilliertem Wasser und 20ml Eisessig eingetragen. Das ausgefallene Polymer wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Danach erfolgte die Trocknung bei 100°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz und anschließend die Mahlung des Grobproduktes in einer IKA Labormühle des Typs A 10 [Ausbeute: 10,378g].

Die Charakterisierung des Polymeren ergab folgende Daten:

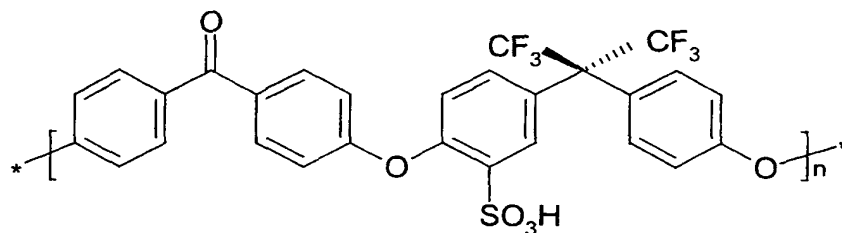
TGA: Das Polymergerüst war bis 500°C stabil.

DSC: In der DSC Untersuchung verdampfte aus dem Polymer gebundenes Wasser, auch noch beim zweiten Heizen. Eine Glasumwandlung fand bei T_g = 167°C statt, diese war auch beim Kühlen als Kristallisation erkennbar.

IR ($\bar{\nu}$ = [cm⁻¹]): 1658 (v, C=O, m), 1595, 1510, 1501 (v, C=C, st), 1250 (v, C-O-C, ss), 1206, 1174, (v, -CF₃, st)

GPC: M_w = 101800g/mol; M_n = 10500g/mol, U = 8,670

2.2 Sulfonierung des in Beispiel 2.1 hergestellten Polyetherketons zu Poly-(2-sulfonsäure-4,4'-hexafluorisopropylidendibenzoether-1,4-phenylencarbonyl-1,4-phenylen)



- 5 Die Sulfonierung des Polyetherketons wurde in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Dafür wurden 30,47g (59,23mmol) Polyetherketon in 600ml konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur (25°C) suspendiert. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren kontrolliert. Der Reaktionsansatz wurde 1 h bei dieser Temperatur belassen, dann wurde die Temperatur auf 40°C erhöht.
- 10 Damit sich das Polymer löste, wurde die Temperatur auf 60°C gesteigert. Unter diesen Bedingungen setzte auch die Sulfonierung ein. Nach weiteren 2 h hatte sich das PEK Polymer vollständig gelöst. Das erzeugte sulfonierte Polymer wurde durch Zugabe von 1000ml VE-Wasser ausgefällt. Beim Ausfällen des Polymeren fand dabei eine Zerkleinerung mit einem Ultra-Turrax statt, wodurch das Polymer in
- 15 weißen Perlen anfiel. Nach dem Absaugen wurde das erhaltene Polymer mit Wasser gewaschen. Nach der Trocknung bei Raumtemperatur folgte eine Vortrocknung bei 100°C im Vakuumtrockenschrank. Nach der Zerkleinerung des Grobprodukts in der Mühle wurde mit Wasser neutral gewaschen. Danach erfolgte die Trocknung bei 100°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Der
- 20 Sulfonierungsgrad wurde aus den

Ergebnissen der Elementaranalyse aus dem Massenverhältnis von Schwefel zu Kohlenstoff berechnet.

25 Elementaranalyse des sulfonierten, fluorierten Polyetherketons:

C 53,8%; H 1,7%; F 21,4%; O 18,9%; S 6,1%,

TGA: Eine erste Stufe bei T = 90°C hatte einen Massenverlust von 10,6% bis

200°C. Die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen erfolgte in zwei Stufen zwischen 240°C bis 300°C und 300°C bis 500°C. Das Polymergerüst des sulfonierten PEK blieb bis 500°C stabil.

- 5 DSC: Ein endothermer breiter Peak mit einem Maximum bei 104°C von RT bis 220°C wurde festgestellt. Es war eine thermische Umwandlung bei $T = 204^\circ\text{C}$ im zweiten Heizen zu beobachten.

10 IR ($\bar{\nu} = [\text{cm}^{-1}]$): 1649 (v, C=O, m), 1594, 1501, 1486(v, C=C, st), 1249(v, C-O-C, ss), 1208, 1178, (v, -CF₃, st), 1094(v_{asym}, -SO₃⁻, w), 1030 (v_{sym}, -SO₃⁻, w)

Elementaranalyse: C 52,8%; H 2,8%; F 17,3%; O 22,0%; S 6,4%, TV 8,9%

15 ¹H-NMR Signale (400MHz, DMSO, in ppm): $\delta=7,98$ (d, 1H), $\delta=7,83$ (d, 1H), $\delta=7,78$ (t, 3H), $\delta=7,44$ (d, 1H), $\delta=7,36$ (d, 1H), $\delta=7,31$ (s, 1H), $\delta=7,24$ (dd, 2H), $\delta=7,07$ (dd, 4H)

20 ¹³C-NMR Signale (100 MHz, DMSO, in ppm): $\delta=193$, 173, 161, 159, 157, 153, 139, 132, 130, 127, 125, 123, 121, 119, 118, 63

Beispiel 3: Membranherstellung und Brennstoffzellentest

3.1 Membranherstellung

25 Aus dem gemäß Beispiel 2 hergestellten sulfonierten Polyetherketon wurden protonenleitende Membranen aus einer 17 %igen (w/w) NMP-Lösung des Polyetherketon hergestellt. Dafür wurde das Polymer in NMP gelöst und nach Filtration zu einer dünnen Schicht, mit einer Dicke um 0,25 mm, auf einer Glasplatte gerakelt. Anschließend wurde die Folie im Umlufttrockenschrank ohne Vorwärmen
30 mindestens 10 Stunden bei 100°C getrocknet. Sie wurde von der Glasplatte nach Einlegen in VE-Wasser abgelöst. Die feuchte, gequollene Folie wird auf eine Platte gespannt und an der Luft getrocknet, um eine glatte homogene Membran zu erhalten.

3.2 Brennstoffzellentest:

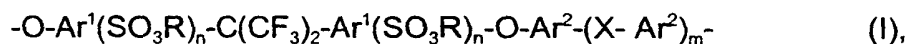
Aus der Membran wurde durch Verpressen mit 2 Elektroden nach WO97/20358 (0.35 mg Pt/(cm² Seite) eine Membran-Elektroden Einheit hergestellt. Diese wurde in eine Brennstoffzelle aus Edelstahl eingebaut. Die Elektroden wurden mit einem Netz aus reinem Nickel kontaktiert. Die Zelltemperatur während der Messung lag bei 60°C, die Temperatur des Befeuchters lag bei 85°C. Als Brenngas wurde reiner Wasserstoff verwendet, das oxidierende Agens war Luft. Die Wasserstoffseite wurde im „Dead-End-Betrieb“ ohne Befeuchtung betrieben.

Folgende Strom-Spannungskurve wurde gemessen:

Leistung	Strom	Stromdichte	Spannung	Leistungsdichte	Zellentemp.
[W]	[A]	[mA/cm ²]	[mV]	[mW/cm ²]	[°C]
-	-	-	980	-	60
0,424	0,5	40	848	33,65	60
0,820	1	79	820	65,08	60
1,570	2	159	785	124,60	60
2,271	3	238	757	180,24	60
2,928	4	317	732	232,38	60
3,525	5	397	705	279,76	60
4,068	6	476	678	322,86	60
4,536	7	556	648	360,00	60
4,992	8	635	624	396,19	60
5,166	9	714	574	410,00	60
5,450	10	794	545	432,54	60
5,478	11	873	498	434,76	60
5,580	12	952	465	442,86	60
4,056	13	1.032	312	321,90	60
4,992	12	952	416	396,19	60
5,346	11	873	486	424,29	60
5,560	10	794	556	441,27	60
5,292	9	714	588	420,00	60
5,040	8	635	630	400,00	60
4,550	7	556	650	361,11	60
4,092	6	476	682	324,76	60
3,550	5	397	710	281,75	60
2,932	4	317	733	232,70	60
2,274	3	238	758	180,48	60
1,588	2	159	794	126,03	60
0,835	1	79	835	66,27	60
0,431	0,5	40	861	34,17	60
0,000	0	-	985	-	60

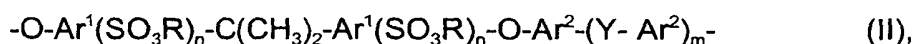
Patentansprüche

1. Sulfoniertes aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I)



worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste oder Sulfonsäuregruppen bedeuten, R Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkaliion oder ein Ammoniumion bedeuten, n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, m 0, 1 oder 2 bedeutet und X eine Gruppe $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$ oder $-S-$ darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

2. Sulfoniertes aromatisches Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses neben der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I die wiederkehrende Struktureinheit der Formel II enthält

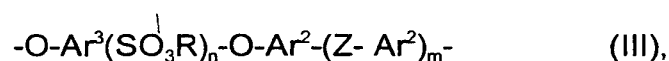


worin Ar^1 , Ar^2 , R, m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzen, und Y eine Gruppe $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$, $-S-$ oder $-SO_2-$ darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

3. Sulfoniertes aromatisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X $-CO-$ bedeutet.

4. Sulfoniertes aromatisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen und/oder Biphenylen bedeuten, insbesondere 1,3- und/oder 1,4-Phenylen.

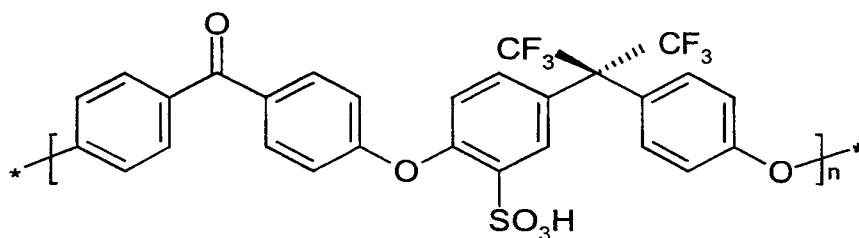
5. Sulfoniertes aromatisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dieses neben der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel II die wiederkehrende Struktureinheit der Formel III enthält



worin Ar^2 , R , m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzen, Z eine Gruppe $-CO-$, $-O-$, $-C_pH_{2p}-$, $-C_pF_{2p}-$, $-S-$ oder $-SO_2-$ darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, und Ar^3 einen zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierten Rest darstellt.

6. Sulfoniertes aromatisches Polymer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel II 10-50 % und der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel III 90-50% beträgt.

7. Sulfoniertes aromatisches Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses im wesentlichen aus der wiederkehrenden Struktureinheit der folgenden Formel besteht:



8. Sulfoniertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Ionenaustauschkapazität zwischen 0,5 und 3,0 meq (-SO₃H)/g Polymer liegt, bevorzugt zwischen 1,0 und 2,0 meq/g Polymer.

9. Membran enthaltend ein sulfoniertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Protonenleitfähigkeit in Kontakt mit flüssigem Wasser bestimmt durch Impedanzspektroskopie in Wasser bei 80°C zwischen 120 und 350mS/cm aufweist.

11. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese als weitere Polymerkomponente ein sulfoniertes, aminiertes oder auch nicht dervatisiertes aromatisches Polymer, insbesondere ein Polyethersulfon, Polysulfon, Polybenzimidazol oder Polyetherketon, enthält.

12. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß dieses eine Dicke zwischen 10 und 150 µm aufweist, vorzugsweise eine Dicke zwischen 20 und 60 µm.

13. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 9 umfassend die Maßnahmen:

- (iv) Auflösen eines Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder seiner Salzform in einem organisch, aprotischen Lösungsmittel,
- (v) Ausstreichen der Lösung auf einen Träger, und
- (vi) Verdampfen des Lösungsmittels unter Ausbildung der Membran.

14. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung in DMF, DMAC, NMP oder DMSO hergestellt wird, wobei die Konzentration des Polymeren zwischen 3 und 30 Gew.% liegt.

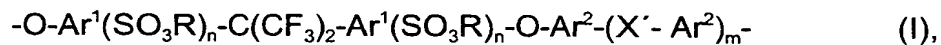
15. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzformen des Polymers eingesetzt werden,

insbesondere die NH_4 -, Li-, Na- oder K-Salze, und daß die Salzformen können nach der Herstellung der Membran durch Behandlung mit einer Säure in die Säureform überführt werden.

5 16. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß restliches Lösungsmittel oder Salze nach der Membranherstellung durch ein geeignetes Waschmedium wie z.B. eine 5 %ige Mineralsäure in Wasser entfernt werden.

10 17. Verwendung der Membran nach Anspruch 9 in Brennstoffzellen, besonders der Direktmethanolbrennstoffzelle, der Elektrodialyse, der Ultrafiltration, der Elektrolyse oder Hochleistungskondensatoren.

15 18. Verwendung des sulfonierten aromatischen Polymeren enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I)



20 worin Ar^1 , Ar^2 , R, n und m die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen besitzen und $\text{X}'-\text{SO}_2-$ ist, in Brennstoffzellen oder in Hochleistungskondensatoren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/52 C08G65/48 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 971 695 A (KAWAKAMI JAMES H ET AL) 20 November 1990 (1990-11-20) cited in the application claims; examples	1,4, 7-10, 12-15
X	US 5 364 454 A (BIKSON BENJAMIN ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) claims; examples	1,4, 7-10, 12-15
X	US 5 071 448 A (BIKSON BENJAMIN ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) claims; examples	1-4, 7-10, 12-15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2000

Date of mailing of the international search report

28/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01785

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 29359 A (HOECHST AG ET AL.) 26 September 1996 (1996-09-26) cited in the application the whole document ----	1-18
A	WO 96 29360 A (HOECHST AG) 26 September 1996 (1996-09-26) cited in the application the whole document ----	1-18
A	EP 0 688 824 A (HOECHST AG) 27 December 1995 (1995-12-27) claims; examples -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01785

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4971695 A	20-11-1990	AT 115981 T	15-01-1995
		BR 9005502 A	17-09-1991
		CA 2029001 A	01-05-1991
		CN 1051917 A,B	05-06-1991
		DE 69015320 D	02-02-1995
		DE 69015320 T	03-08-1995
		EP 0426118 A	08-05-1991
		JP 3193126 A	22-08-1991
US 5364454 A	15-11-1994	BR 9402590 A	30-05-1995
		CA 2127034 A	31-12-1994
		CN 1100338 A	22-03-1995
		EP 0631808 A	04-01-1995
		JP 7024277 A	27-01-1995
US 5071448 A	10-12-1991	BR 9105264 A	18-08-1992
		CA 2056930 A	06-06-1992
		EP 0489431 A	10-06-1992
		JP 4277024 A	02-10-1992
		KR 9604617 B	09-04-1996
		MX 9102371 A	31-05-1994
WO 9629359 A	26-09-1996	DE 19510027 A	26-09-1996
		DE 19545643 A	12-06-1997
		CA 2215960 A	26-09-1996
		EP 0815159 A	07-01-1998
		JP 11502245 T	23-02-1999
WO 9629360 A	26-09-1996	DE 19510026 A	26-09-1996
		DE 19545642 A	12-06-1997
		DE 19548423 A	26-06-1997
		DE 19610303 A	25-09-1997
		CA 2215911 A	26-09-1996
		EP 0815160 A	07-01-1998
		JP 11502249 T	23-02-1999
EP 0688824 A	27-12-1995	DE 4422158 A	04-01-1996
		JP 8020716 A	23-01-1996
		US 5834566 A	10-11-1998

PCT
RECEIVING OFFICE REQUEST FORM
1999/F-044
(5) pages
ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
PCT/EP 00 / 01785	
Internationales Aktenzeichen	
01 MAR 2000	(01. 03. 2000)
Internationales Anmeldedatum	
EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION	
Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen) 1999/F044 PCT	

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Sulfonierte aromatische Polymere, Membran enthaltend diese Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Axiva GmbH

D-65926 Frankfurt am Main
Deutschland

EPO - Munich
36
03. März 2000

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.: 069-305-4302

Telefaxnr.: 069-305-26600

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

DYCK, Alexander
Gerstentwiete 7

21502 Geesthacht
DE

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☐ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Axiva GmbH
Patente
Industriepark Höchst, Gebäude K 801
D-65926 Frankfurt am Main DE

Telefonnr.: 069-305-4302

Telefaxnr.: 069-305-26600

Fernschreibnr.:

☒ **Zustellanschrift:** Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.



Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER	
<i>Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.</i>	
<p>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</p> <p>SOCZKA-GUTH, Thomas Sophie-Reinheimer-Straße 12</p> <p>65719 Hofheim DE</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p><input type="checkbox"/> Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.</p>	

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

- ☐ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albanien | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien | <input type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input type="checkbox"/> AU Australien | <input type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input type="checkbox"/> BR Brasilien | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada | <input type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estland | <input type="checkbox"/> SE Schweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien | <input type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland | <input type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatien | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input type="checkbox"/> IN Indien | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input type="checkbox"/> IS Island | <input type="checkbox"/> VN Vietnam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan | |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines nationalen Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

- ☐ AE Vereinigte arabische Emirate
- ☐ ZA Südafrika
- ☐

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

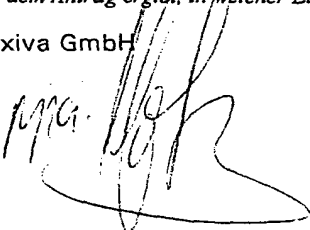

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		national Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 02. März 1999 (02.03.99)	199 09 028.9	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) _____ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

** Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.*

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE			
Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen- behörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden)	Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist): Datum (Tag/Monat/Jahr) Aktenzeichen Staat (oder regionales Amt)		
ISA /			

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE	
Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern: Antrag : 4 Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 18 Ansprüche : 4 Zusammenfassung : 1 Zeichnungen : Sequenzprotokollteil der Beschreibung : Blattzahl insgesamt : 27	Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei: 1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung 2. <input type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht 3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift 5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet: 6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache: 7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material 8. <input type="checkbox"/> Sequenzprotokolle für Nucleotide und/oder Aminosäuren in computerlesbarer Form 9. <input type="checkbox"/> Sonstige (einzeln auflisten):
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):	Sprache, in der die internationale Anmeldung deutsch eingereicht wird:

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS	
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.	
Axiva GmbH  	

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung: 01 MAR 2000 (01.03.2000)		2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> einge- gangen: KEINE <input type="checkbox"/> nicht einge- gangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:		
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:		
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben	

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars
beim Internationalen Büro:

Zusatzfeld Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:

- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
- (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
- (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
- (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
- (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
- (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
- (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Staat an, der Mitglied der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung erfolgte.

2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.

3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.

Feld Nr. IX Unterschriften der Anmelder


Alexander Dyck


Thomas Soczka-Guth

"Express Mail" mailing label
number EJ375994391

Date of Deposit
-AUGUST 31, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to **Box**
PCT, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Carrie A. McPherson

PATENT COOPERATION TREATY

KD

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

AXIVA GMBH
Patente
Industriepark Höchst
Gebäude K 801
D-65926 Frankfurt am Main
ALLEMAGNE

Eingang

13. Sep. 2000

Date of mailing (day/month/year) 08 September 2000 (08.09.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 1999/F044 PCT			
International application No. PCT/EP00/01785	International filing date (day/month/year) 01 March 2000 (01.03.00)	Priority date (day/month/year) 02 March 1999 (02.03.99)	
Applicant AXIVA GMBH et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,CN,EP,HU,JP,PL

MIS/Datenpflege
Erledigung: 25.09.00

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
08 September 2000 (08.09.00) under No. WO 00/51716

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

"Express Mail" mailing label
number EJ375994391

Date of Deposit
-AUGUST 31, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service Express Mail Post Office to
Assess service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to Box
PCT, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

- Carrie A. McPherson -
(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

Carrie A. McPherson
(Signature of person mailing paper or fee)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

CELANESE VENTURES GMBH
Intellectual Property Group
Industriepark Höchst
Gebäude K 801
D-65926 Frankfurt am Main
ALLEMAGNE

Eingang
02. April 2001

Date of mailing (day/month/year) 20 March 2001 (20.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 1999/F044 PCT	
International application No. PCT/EP00/01785	International filing date (day/month/year) 01 March 2000 (01.03.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address AXIVA GMBH D-65926 Frankfurt am Main Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No. 069 305 4302	
	Facsimile No. 069 305 26600	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address CELANESE VENTURES GMBH D-65926 Frankfurt am Main Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No. 069 305 4302	
	Facsimile No. 069 305 26600	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:
The correspondence address has also been changed, as indicated in the above addressee box.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

MIS/Datenpflege
Erledigung: 8

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Ingrid Aulich
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

"Express Mail" mailing label
number EJ375994391

Date of Deposit
-AUGUST 31, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Assured" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to BOX
PCT, - Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

Carrie A. McPherson
(Signature of person mailing paper or fee)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 03 JUL 2001


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999/F044PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01785	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D71/52		
Anmelder CELANESE VENTURES GMBH & AL.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 01/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 29.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Edmueller, P Tel. Nr. +49 89 2399 2133



I. Grundlag des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-18 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2,5-7,14,16,18
	Nein: Ansprüche	1,3,4,8-13,15,17
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	18
	Nein: Ansprüche	1-17
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-18
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Betreffend Punkt V:

- 1.) Das aromatische Polymer entsprechend Anspruch 1 ist im Hinblick auf die Offenbarung jedes der Dokumente US-A-49 71 695 = (D1), US-A-53 64 454 = (D2) bzw. US-A-50 71 448 = (D3) nicht mehr neu.

Jedes dieser Dokumente offenbart ein sulfoniertes aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I) wie im Anspruch 1 der Anmeldung definiert (vergl. (D1), Beispiele 1, 2, 4 bis 7, wobei Ar^2 in den Beispielen Phenylen-SO₂-Phenylen und $m = \text{Null}$ bedeutet; (D2), Beispiel 6 auf Spalte 11, Zeilen 18 bis 40, wobei Ar^2 Phenylen-SO₂-Phenylen und $m = \text{Null}$ bedeutet; (D3), Beispiel 3, wobei Ar^2 CH₃-Phenylen-SO₂-Phenylen-CH₃ und $m = \text{Null}$ bedeutet).

Hinsichtlich der Auslegung der Bedeutung von Ar^2 wird auf die Seite 3, Zeilen 28 bis 30 der Anmeldeunterlagen hingewiesen.

Daher dürfte Anspruch 1 nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2)(3) PCT erfüllen.

- 2.) Die Struktureinheit der Formel (II) entsprechend dem abhängigen Anspruch 2 ist auf dem Gebiet der Membranherstellung üblich (vergl. (D1), Spalte 8, Zeilen 10 bis 68, Beispiel 3; (D2), Spalte 3, Zeile 62 bis Spalte 4, Zeile 9; (D3), Beispiel 6).

Ohne überraschenden Effekt in der Kombination der Struktureinheit der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit der Struktureinheit der Formel (II) gemäß abhängigem Anspruch 2 dürfte Anspruch 2 dem Anspruch 1 kein erfinderisches Merkmal hinzufügen.

- 3.) Der abhängige Anspruch 3 fügt dem Anspruch 1 kein neues Merkmal hinzu, da für die Bedeutung $m = \text{Null}$ (d.h. die Gruppierung X- Ar^2 ist fakultativ) das zu Anspruch 1 Gesagte gilt.
- 4.) Das Merkmal des abhängigen Anspruchs 4 ist aus jedem der Dokumente (D1) bis (D3) bekannt (vergl. die entsprechenden Ausführungen zu Anspruch 1 unter

Punkt 1.).

- 5.) Die Struktureinheit der Formel (III) entsprechend dem abhängigen Anspruch 5 ist auf dem Gebiet der Membranherstellung üblich (vergl. (D2), Spalte 3, Zeilen 47 bis 61, Spalte 4, Zeilen 21 bis 68, Ansprüche 5, 13; (D3), Spalte 3, Zeile 66 bis Spalte 4, Zeile 30, Spalte 4, Zeile 56 bis Spalte 5, Zeile 24, Ansprüche 1, 2, 8, 10, 16, 18, 24, 26).

Ohne überraschenden Effekt in der Kombination der Struktureinheit der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit der Struktureinheit der Formel (III) gemäß abhängigem Anspruch 5 dürfte Anspruch 5 dem Anspruch 1 kein erfinderisches Merkmal hinzufügen.

- 6.) Es ist nicht ersichtlich, daß die im abhängigen Anspruch 6 definierten molaren Anteile an den entsprechenden wiederkehrenden Struktureinheiten dem Anspruch 5 (und damit dem Anspruch 1) eine erfinderische Tätigkeit verleihen.
- 7.) Die sulfonierten aromatischen Polymere der wiederkehrenden Struktureinheit gemäß abhängigem Anspruch 7 sind im Hinblick auf den aufgedeckten Stand der Technik neu.
Jedoch ist gegenwärtig nicht ersichtlich, daß die Bereitstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren enthaltend die Struktureinheit nach Anspruch 7 im Hinblick auf den aufgedeckten Stand der Technik auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht (vergl. das in den Anmeldeunterlagen aufgeführte Dokument US-A-46 25 000, fünfte Verbindung des Anspruchs 19).
- 8.) Das Merkmal des abhängigen Anspruchs 8 ist aus jedem der Dokumente (D1) bis (D3) bekannt (vergl. (D1), Beispiele 1, 2, 4-7; (D2), Beispiel 6, (D3), Beispiel 3).
- 9.) Die in jedem der Dokumente (D1) bis (D3) beschriebenen sulfonierten Polymere nach Anspruch 1 (vergl. obigen Punkt 1.) werden ebenfalls zu Membranen weiterverarbeitet (vergl. (D1), Beispiele 2, 4 bis 7; (D2), Beispiel 6; (D3), Beispiel 3 in Verbindung mit Spalte 7, Zeile 58 bis Spalte 8, Zeile 30).

Daher dürfte der Gegenstand des Anspruchs 9 nicht die Erfordernisse des Artikels

33(2)(3) PCT erfüllen.

- 10.) Die Parameterdefinition der Membran entsprechend dem abhängigen Anspruch 10 dürfte von jeder der aus (D1) bis (D3) bekannten sulfonierten Polymermembran erfüllt werden (vergl. obigen Punkt 9.).
- 11.) Der abhängige Anspruch 11 dürfte dem Anspruch 9 kein neues Merkmal hinzufügen, denn das Dokument (D1) offenbart bereits, daß weitere aromatische Polymerkomponenten, wie sulfonierte Polysulfone oder Polyvinylpyridin, zur Bildung der Membran geeignet sind (vergl. Spalte 5, Zeilen 13 bis 28).
- 12.) Das Merkmal des abhängigen Anspruchs 12 ist aus jedem der Dokumente (D1) bzw. (D3) bekannt (vergl. (D1), Spalte 6, Zeilen 45 bis 50; (D3), Spalte 7, Zeilen 60 bis 67).
- 13.) Das Herstellungsverfahren nach Anspruch 13 dürfte im Hinblick auf die Offenbarung jedes der Dokumente (D1) bis (D3) nicht mehr neu sein.

Jedes dieser Dokumente offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Membran, die unter den Anspruch 9 vorliegender Anmeldung fällt (vergl. obigen Punkt 8.), umfassend die Schritte aus auflösen eines Polymeren nach Anspruch 1 vorliegender Anmeldung in einem organisch, aprotischen Lösungsmittel, austreichen der Lösung auf einen Träger, und verdampfen des Lösungsmittels unter Ausbildung der Membran (vergl. (D1), Beispiele 6 und 7; (D2), Beispiel 6; (D3), Spalte 6, Zeilen 34 bis 38 und Spalte 7, Zeilen 9 bis 16).

Daher dürfte Anspruch 13 nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2)(3) PCT erfüllen.

- 14.) Die im abhängigen Anspruch 14 aufgelisteten Lösungsmittel sind üblich zur Herstellung von Polymerstreichlösungen (vergl. (D1), Spalte 5, Zeilen 35 bis 45). Gleiches gilt für den im Anspruch 14 angegebenen Konzentrationsbereich.
- 15.) Die Merkmale des abhängigen Anspruchs 15 sind beispielsweise aus dem Dokument (D2) bekannt (siehe Beispiel 6).

- 16.) Die Merkmale des abhängigen Anspruchs 16 sind auf dem Gebiet der (Trenn)membranherstellung üblich.
- 17.) Die aus jedem der Dokumente (D1) bzw. (D3) bekannten Membranen finden Verwendung für Trennverfahren, die sicherlich unter den Begriff Ultrafiltration subsumierbar sind (vergl. (D1), Spalte 6, Zeilen 43 bis 44; (D3), Spalte 7, Zeilen 54 bis 55).
- Daher dürfte Anspruch 17 nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2)(3) PCT erfüllen.
- 18.) Die Merkmale des Verwendungsanspruchs 18 sind aus dem aufgedeckten Stand der Technik weder bekannt, noch werden diese Merkmale dadurch nahegelegt.
- 19.) Die gewerbliche Anwendbarkeit des Anmeldegegenstandes ist offensichtlich (Artikel 33(4) PCT).

Betreffend Punkt VII:

Die Dokumente US-A-53 64 454 und US-A-50 71 448 sollten kurz in der Beschreibung gewürdigt werden (Regel 5.1(a)(ii) PCT).

Betreffend Punkt VIII:

- 1.) Unter den Anspruch 1 fallen auch aromatische Polymere, die nicht sulfoniert sind (nämlich für $n = \text{Null}$).
- Daher ist die Bezeichnung "Sulfoniertes aromatisches Polymer..." im Anspruch 1 unzutreffend (Artikel 6 PCT).
- 2.) Das fakultative Merkmal "gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter

Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste oder Sulfonsäuregruppen.." des Anspruchs 1 ist sowohl sprachlich unklar als auch unklar hinsichtlich der exakten Bedeutung der einwertigen organischen Gruppen. Der Versuch einer Spezifizierung der einwertigen organischen Reste mittels Bezugnahme auf "Einsatzbedingungen", die zudem völlig offen sind, führt zu Unklarheit, da ein Produkt nicht unter Bezugnahme auf die Bedingungen einer späteren (beliebigen) Verwendung charakterisiert werden kann (ein Produkt ist charakterisiert durch Produktmerkmale).

Darüberhinaus ist obiges fakultatives Merkmal nicht durch die Beschreibung gestützt (vergl. Seite 3, Zeilen 13 bis 19 der Anmeldeunterlagen).

Der Einwand hinsichtlich der "unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen.." gilt auch für den abhängigen Anspruch 5.

- 3.) Die Formulierung "...und daß die Salzformen können nach der Herstellung der Membran durch Behandlung mit einer Säure in die Säureform überführt werden" des Anspruchs 15 ist unklar und sollte sprachlich im Rahmen der ursprünglichen Offenbarung überarbeitet werden (Artikel 6 PCT).



/